

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-331292  
 (43)Date of publication of application : 19.11.2002

(51)Int.CI.

C02F 1/469  
 B01D 61/44  
 B01D 61/46  
 C02F 1/04  
 C02F 1/44  
 C02F 1/46

(21)Application number : 2001-137644  
 (22)Date of filing : 08.05.2001

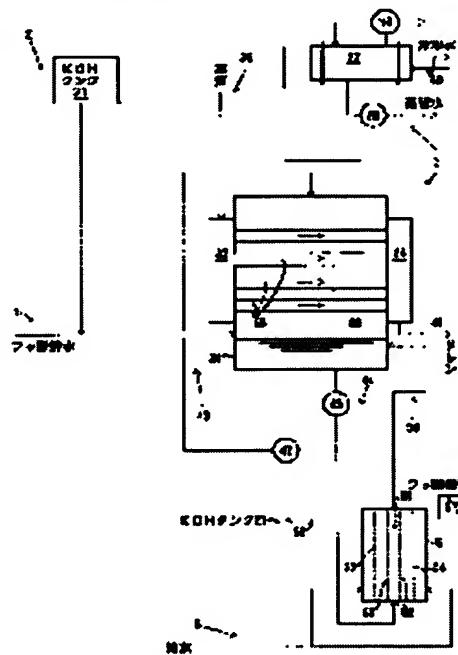
(71)Applicant : SASAKURA ENGINEERING CO LTD  
 (72)Inventor : MIZUTANI JUNJI

## (54) FLUORIC ACID-CONTAINING WASTEWATER TREATMENT METHOD AND APPARATUS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To treat fluoric acid-containing wastewater for recovering both fluoric acid and water for recycle at a low operation cost with least waste generated.

SOLUTION: The fluoric acid-containing wastewater treatment apparatus is constituted of a fluoric acid wastewater supply system 1, an alkali supply system 2 for supplying KOH or the like for neutralizing fluoric acid-containing wastewater, an evaporation/concentration device 3 for concentrating a neutralized liquid to about 50 time while recovering distilled water, an ion exchange device 5 receiving the supply of a concentrated liquid and the supply of pure water from a pure water supply system 6 and generating hydrogen ions and hydroxyl ions from both liquids to separate and discharge highly concentrated fluoric acid and alkali, or the like. Fluoric acid wastewater can be treated so as to recover distilled water of high purity and highly concentrated fluoric acid in a reutilizable form without almost generating waste.



## LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許序 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-331292

(P 2002-331292A)

(43) 公開日 平成14年11月19日(2002.11.19)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク	(参考)
C02F 1/469		B01D 61/44	500	4D006
B01D 61/44	500	61/46	500	4D034
61/46	500	C02F 1/04		C 4D061
C02F 1/04		1/44		E
1/44		1/46	ZAB	

審査請求 未請求 請求項の数 4 OJ (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-137644(P 2001-137644)

(71)出願人 000143972

株式会社ササクラ

大阪府大阪市西淀川区御幣島 6 丁目 7 番 5 号

(22) 出願日 平成13年5月8日(2001.5.8)

(72) 発明者 水谷 淳一

永吉 一三

大阪府大阪市西淀川区竹島4丁目7番32号  
株式会社ササクラ内  
100099782

(14)代理人 100099182

井理士 京山 意一

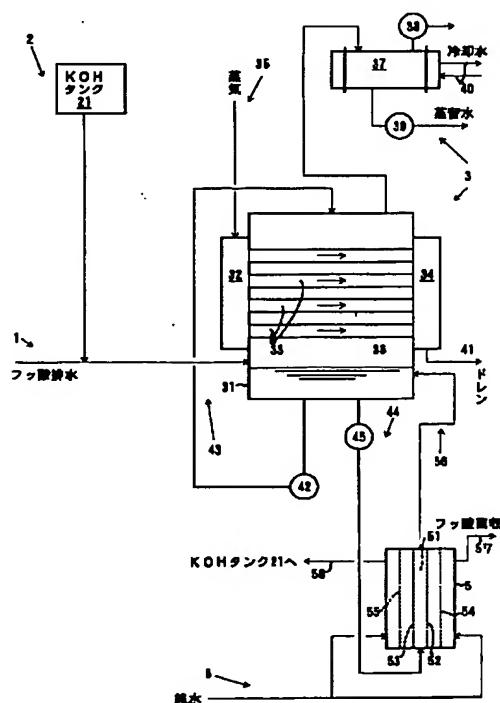
(54) 【発明の名称】 フッ酸排水処理方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 殆ど廃棄物を発生させることなく、低い運転コストでフッ酸含有排水中のフッ酸及び水の両方を回収して有効に再利用できるようにフッ酸排水を処理する。

【解決手段】 本装置は、フッ酸排水供給系1、これを中和させるためのKOH等のアルカリ供給系2、蒸留水を回収しつつ中和液を50倍程度に濃縮する蒸発濃縮装置3、濃縮液が供給されると共に純水供給系6から純水が供給されこれから水素イオン及び水酸イオンを発生させて濃縮された高濃度のフッ酸及びアルカリを分離排出させるイオン交換装置5、等で構成されている。

【効果】 フッ酸含有排水を純度の高い蒸留水及び濃度の高いフッ酸にして再利用可能なように回収し、廃棄物を殆ど出すことなく処理することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理するフッ酸排水処理方法において、前記フッ酸排水に加えられると水溶性の高い塩を生成させるアルカリを前記フッ酸排水に加えて該フッ酸排水を中和液にする中和工程と、前記中和液を蒸発濃縮装置で蒸発させ前記塩の溶解度以下で高濃度に濃縮して濃縮液にする濃縮工程と、イオン交換操作であって少なくとも水素イオンを発生させる側に純水を供給して該純水を電気分解して固体高分子電解質膜を透過させて前記水素イオンを発生させる操作を含むイオン交換操作によって前記濃縮液をフッ酸含有水とアルカリ含有水と残りの脱塩水とに分離してそれぞれフッ酸含有水系とアルカリ含有水系と前記蒸発濃縮装置に戻す戻し系とに排出可能にする分離工程と、を有することを特徴とするフッ酸排水処理方法。

【請求項2】 前記濃縮液の濃度を検出する濃度検出工程と、検出した濃度が前記高濃度になると前記濃縮液を濃縮液貯留部に静置して上部の液と下部の不純物含有液とに分離させる静置工程と、前記イオン交換操作の対象になるように前記上部の液を取り出す上部液取り出し工程と、前記不純物含有液を排出する排液工程と、を有することを特徴とする請求項1に記載のフッ酸排水処理方法。

【請求項3】 希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理するフッ酸排水処理装置において、前記フッ酸排水を供給可能なフッ酸排水供給系と、前記フッ酸排水に加えられると水溶性の高い塩を生成させるアルカリであって前記フッ酸排水に加えられて該フッ酸排水を中和液にするアルカリを供給可能なアルカリ供給系と、前記中和液を取り入れて蒸発させ前記塩の溶解度以下で高濃度に濃縮して濃縮液にする蒸発濃縮装置と、前記濃縮液が供給されると共に純水が供給されイオン交換操作であって少なくとも水素イオンを発生させる側に純水を供給して該純水を電気分解して固体高分子電解質膜を透過させて前記水素イオンを発生させる操作を含むイオン交換操作によって前記濃縮液をフッ酸含有水とアルカリ含有水と残りの脱塩水とに分離してそれぞれフッ酸含有水系とアルカリ含有水系と前記蒸発濃縮装置に戻す戻し系とに排出可能にするイオン交換装置と、前記純水を供給可能な純水供給系と、を有することを特徴とするフッ酸排水処理装置。

【請求項4】 前記濃縮液の濃度を検出する濃度検出手段と、前記濃縮液を溜める濃縮液貯留手段と、該濃縮液貯留手段によって貯留された濃縮液の上部の液を前記イオン交換装置に供給する上部液供給系と、前記貯留された濃縮液の下部の液を排出する不純物液排出系と、前記イオン交換装置を作動させるイオン交換装置作動手段と、前記濃度検出手段が前記高濃度を検出すると前記貯留手段を作動させて前記濃縮液を溜めてそれから所定時

間経過後に前記上部液供給系が前記上部の液を前記イオン交換装置に供給し前記不純物液排出系が前記下部の液を排出し前記供給後に前記作動手段が前記イオン交換装置を作動させるように制御する制御手段と、を有することを特徴とする請求項3に記載のフッ酸排水処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理するフッ酸排水処理装置に関し、特に半導体等の電子部品の製造工程中の洗浄に使用したフッ酸排水の処理技術として好都合に利用される。

## 【0002】

【従来の技術】 フッ酸排水は、通常、消石灰でフッ酸を中和してフッ化カルシウムにして、これを沈殿分離する方法で処理されていた。しかしながら、この方法では、フッ化カルシウムのスラッジから成る多量の廃棄物が発生するという問題があった。又、このような処理方法によれば、フッ化カルシウムを含んだ懸濁水からフッ化カルシウムを分離するために沈殿操作や脱水操作が必要になり、そのために広いスペースを占める大型の設備が必要になるという問題もあった。

【0003】 このような通常の処理方法に対して、フッ酸排水を苛性ソーダ水溶液や苛性カリ水溶液のようなアルカリ性水溶液で中和した後蒸発濃縮して蒸留水を回収するフッ酸含有排水の処理方法が提案されている（特開平9-271785号公報参照）。この方法によれば、フッ酸排水が濃縮水になって大幅に減量されるので、これに化学当量の消石灰を添加することにより、後処理を効率的に実施できるとされている。

【0004】 しかしながら、このように処理方法では、多量のフッ化カルシウムの廃棄物が発生するという問題は解決されていない。一方、硝フッ酸廃液を第一電気透析装置の脱酸室を通過させ、PH調整室で水酸化カリウム（苛性カリ）を添加してフッ酸を中和し、第二電気透析装置の脱塩室を通過させ、ここでイオン交換膜の作用の下にアルカリライン及び酸ラインからそれぞれ水酸化ナトリウム及びフッ酸を取り出し、前者をこの系で再利用すると共に後者を回収し、残りの硝フッ酸廃液を第一電気透析装置の濃縮室を通過させ、ここで硝酸を分離するようにした硝フッ酸廃液から硝酸とフッ酸とを分離回収する方法及び装置が提案されている（特開平9-10557号公報参照）。

【0005】 この方法及び装置では、更に第三電気透析室を設けて、その濃縮室にPH調整後の硝フッ酸廃液を入れて通過させると共に、第二電気透析装置を通過した後の硝フッ酸廃液を第三電気透析室の脱塩室に入れて通過させ、その中の塩であるフッ化カリウムを濃縮室側に移動させるようにした方法及び装置も提案されている。

【0006】 しかしながら、この方法では、バイポーラ膜を用いてアルカリライン及び酸ラインの水を電離して

フッ酸を生成させるための水素イオンを発生させているため、例えば4モル／リットルという高濃度の塩では電流効率が89%と低い値になること、バイポーラ膜が不純物も透過させるためこの不純物が再使用を目的とする回収フッ酸中に混入すること、廃液中の水を回収できないこと、等の諸問題がある。即ち、この方法は、ステンレス鋼板等の酸洗いに利用された硝フッ酸廃液の再利用に関するものであり、不純物が厳しく規制される電子部品洗浄用のフッ酸の再利用を可能にする処理に適用できるような技術ではない。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術における上記問題を解決し、殆ど廃棄物を発生させることなく、運転コストが低く、フッ酸含有排水中のフッ酸及び水の両方を電子部品等の洗浄に再使用可能な程度に高純度で回収して有効に再利用でき、環境保全に最適なフッ酸排水処理方法及び装置を提供することを課題とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、請求項1の発明は、希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理するフッ酸排水処理方法において、前記フッ酸排水に加えられると水溶性の高い塩を生成させるアルカリを前記フッ酸排水に加えて該フッ酸排水を中和液にする中和工程と、前記中和液を蒸発濃縮装置で蒸発させ前記塩の溶解度以下で高濃度に濃縮して濃縮液にする濃縮工程と、イオン交換操作であって少なくとも水素イオンを発生させる側に純水を供給して該純水を電気分解して固体高分子電解質膜を透過させて前記水素イオンを発生させる操作を含むイオン交換操作によって前記濃縮液をフッ酸含有水とアルカリ含有水と残りの脱塩水とに分離してそれぞれフッ酸含有水系とアルカリ含有水系と前記蒸発濃縮装置に戻す戻し系とに排出可能にする分離工程と、を有することを特徴とする。

【0009】請求項2の発明は、上記に加えて、前記濃縮液の濃度を検出する濃度検出工程と、検出した濃度が前記高濃度になると前記濃縮液を濃縮液貯留部に静置して上部の液と下部の不純物含有液とに分離させる静置工程と、前記イオン交換操作の対象になるように前記上部の液を取り出す上部液取り出し工程と、前記不純物含有液を排出する排液工程と、を有することを特徴とする。

【0010】この場合、濃縮液を濃縮液貯留部に静置する静置工程は、通常、蒸発濃縮装置の濃縮液溜部から濃縮液を取り出して別の貯留部に入れて静置する方法で行われるが、濃縮液溜部自体に静置する方法で行われてもよい。

【0011】請求項3の発明は、希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理するフッ酸排水処理装置において、前記フッ酸排水を供給可能なフッ酸排水供給系と、前記フッ酸排水に加えられると水溶性の高い塩を生成させるアルカリであって前記フッ酸排水に加えられて該フッ酸

排水を中和液にするアルカリを供給可能なアルカリ供給系と、前記中和液を取り入れて蒸発させ前記塩の溶解度以下で高濃度に濃縮して濃縮液にする蒸発濃縮装置と、前記濃縮液が供給されると共に純水が供給されイオン交換操作であって少なくとも水素イオンを発生させる側に純水を供給して該純水を電気分解して固体高分子電解質膜を透過させて前記水素イオンを発生させる操作を含むイオン交換操作によって前記濃縮液をフッ酸含有水とアルカリ含有水と残りの脱塩水とに分離してそれぞれフッ酸含有水系とアルカリ含有水系と前記蒸発濃縮装置に戻す戻し系とに排出可能にするイオン交換装置と、前記純水を供給可能な純水供給系と、を有することを特徴とする。

【0012】請求項4の発明は、上記に加えて、前記濃縮液の濃度を検出する濃度検出手段と、前記濃縮液を溜める濃縮液貯留手段と、該濃縮液貯留手段によって貯留された濃縮液の上部の液を前記イオン交換装置に供給する上部液供給系と、前記貯留された濃縮液の下部の液を排出する不純物液排出系と、前記イオン交換装置を作動させるイオン交換装置作動手段と、前記濃度検出手段が前記高濃度を検出すると前記貯留手段を作動させて前記濃縮液を溜めてそれから所定時間経過後に前記上部液供給系が前記上部の液を前記イオン交換装置に供給し前記不純物液排出系が前記下部の液を排出し前記供給後に前記作動手段が前記イオン交換装置を作動させるように制御する制御手段と、を有することを特徴とする。

【0013】この場合、濃縮液貯留手段としては、通常、適当なタンク等の濃縮液貯留部を蒸発濃縮装置の外部に設けると共に、濃縮液を濃縮蒸発装置の濃縮液溜部から外部の濃縮液貯留部に移す適当な濃縮液移載装置を設ける構成にされるが、濃縮液を静置する間蒸発濃縮装置による濃縮を停止させる濃縮停止手段を設けて、蒸発濃縮装置の濃縮液溜部自体を濃縮液貯留部にする手段としてもよい。この場合には、別の濃縮液貯留部関連設備が不要になって設備コストを下げられると共に、これを設置するスペースが不要になる。但し、上記の如く蒸発濃縮装置内で上部液と下部液とを分離させる静置時間が必要になり、この時間中濃縮操作ができないので、蒸発濃縮装置の稼働率が低下することになる。従って、この手段は、設備計画上、この点が問題にならないような場合に採用される。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】図1は本発明を適用したフッ酸排水処理装置の全体構成の一例を示す。本装置は、希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水として、例えば電子部品の製造工程中の洗浄に使用された後のフッ酸排水であって濃度が0.5%程度以下で0.1%程度までのフッ酸排水を処理する装置であり、フッ酸排水を供給可能なフッ酸排水供給系1、アルカリ供給系2、蒸発濃縮装置3、イオン交換装置5、等で構成されている。

【0015】フッ酸排水供給系1は、通常、電子部品等を洗浄した後のフッ酸排水を中間タンクに溜めた後、本装置での処理に適合するように図示しないポンプで連続的に又は間歇的に送水するように構成されていて、蒸発濃縮装置3の胴体部分31の下部に結合される。

【0016】アルカリ供給系2は、水酸化カリウム(KOH)や水酸化ナトリウム(NaOH)等のフッ酸排水に加えられると水溶性の高い塩として例えばフッ化カリウム(KF)を生成させるアルカリを供給にするものであり、KOH溶解タンク21を含む配管系で構成されている。このようなアルカリは、フッ酸排水に加えられてこれを中和液にする。アルカリ供給系2は、通常図示の如くフッ酸排水供給系1に接続されるが、蒸発濃縮装置3の胴体部分に直接接続されてもよい。

【0017】蒸発濃縮装置3は、中和液を取り入れて蒸発させ、例えば塩KFの溶解度以下で濃縮率50倍程度に高濃度に濃縮して濃縮液にする装置であり、前記胴体部分31、加熱蒸気室32、加熱管33、凝縮水室34、加熱蒸気系35、濃縮液を溜める濃縮液溜部36、本例では別体になっている凝縮器37、その真空ポンプ38、蒸留水ポンプ39、冷却水系40、加熱蒸気ドレン系41、濃縮液循環ポンプ42を含む濃縮液循環系43、濃縮液排出系44、濃縮液排出ポンプ45、等で構成されている。なお、本例の蒸発濃縮装置3は減圧水平管単効蒸気加熱式の装置であるが、多重効用式や蒸気圧縮式等の高効率の蒸発濃縮装置を使用することも可能である。

【0018】イオン交換装置5は、濃縮液排出系44から濃縮液が供給されると共に、純水を供給可能な純水供給系6から純水が供給されることにより、イオン交換操作によって濃縮液をフッ酸含有水として例えば2%程度のフッ酸水とアルカリ含有水として例えば6%のKOH水溶液と残りの脱塩水とに分離して排出可能にする装置であり、処理されるべき濃縮液が流される被処理液室51を形成するように配置された一対のアニオン交換膜52及びカチオン交換膜53、これらの膜に対向して配設されそれぞれ図示しない陽極及び陰極に接触し純水が供給されるカチオン型の固体高分子電解質膜54及びアニオン型の固体高分子電解質膜55を備えている。

【0019】電気分解された残りの脱塩水は、戻し系56を介して濃縮液溜部36に排出され返送される。フッ酸水及びアルカリ含有水はそれぞれフッ酸含有水系であるフッ酸回収系57及びアルカリ含有水系であるKOH回収系58に排出される。発生した酸素及び水素は直接又は配管系を介して大気中に放出される。なお、図1ではイオン交換装置5を仮に1基だけ示しているが、通常このような装置が複数組設けられる。上記のイオン交換操作では、少なくとも水素イオンを発生させる側に純水を供給してこの純水を電気分解して固体高分子電解質膜を透過させて前記水素イオンを発生させればよいが、本

例では、上記の如くカチオン型及びアニオン型の固体高分子電解質膜55によって後述するようにH+及びOH-を発生させてい。

【0020】なお、図1では詳細図示を省略しているが、電気系統、手動弁や自動弁を含む設備品、運転操作装置等の通常の設備が必要に応じて設けられる。そして本装置は、自動運転や手動運転等、使用目的に適合した運転操作が可能なように構成される。

【0021】図2は、本発明を適用したフッ酸排水処理方法の一例を示す。フッ酸排水処理方法は、図1に示すような装置を用いて希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理する方法であり、基本的に中和工程Aと濃縮工程Bとイオン交換操作からなる分離工程Cとで構成されている。

【0022】中和工程Aでは、前記アルカリとして例えばKOHをフッ酸排水に加えてフッ酸排水を例えばPH10程度までの中和液にする。中和液の塩であるフッ化カリウムKFは水によく溶解し、その飽和溶解度は30%以上である。このようにフッ酸排水のフッ酸を中和することにより、次の濃縮工程Bにおいて、フッ酸が蒸発して蒸留水中に混入することが防止される。その結果、高純度の蒸留水が得られ、これを洗浄水として再利用することが可能になると共に、蒸気濃縮装置の凝縮水に接触する部分に使用する材料がフッ酸によって腐食されることがなくなり、低コストの材料を採用することができる。

【0023】濃縮工程Bでは、中和液を蒸発濃縮装置で蒸発させて高濃度に濃縮する。即ち、前記KFの溶解度30%以下の濃度として本例では十分余裕のある6%程度の高濃度に濃縮する。このときの濃縮倍率は50倍である。この場合、上記の如くフッ酸が中和されていて、蒸留水側への移行とそれに伴う諸問題は解決されている。なお、濃縮液溜部36の底部の濃縮液は、適当な間隔では少量づつ排出され、不純物が一定以上溜まらないようにされる。

【0024】このようにKFが濃縮されて十分減量されれば、濃縮液を従来技術のように消石灰で処理することも比較的容易になる。しかしその場合には、依然として同量のスラッジが発生すると共に少量化されてはいるが混濁液も残存し、これらを廃棄処分する必要が生ずる。そのため本発明では、次に説明するように、高度に濃縮された液を更にイオン交換操作によって処理するという特異な処理方法を採用している。

【0025】分離工程Cでは、純水を供給してイオン交換操作によって濃縮液をフッ酸含有水とアルカリ含有水とに分離して排出可能にする。即ち、図1に示すようなイオン交換装置により、固体高分子電解質膜54、55部分に純水を供給しつつ、アニオン交換膜52とカチオン交換膜53とで囲まれた被処理液室51を通過するよう濃縮液を供給する。

【0026】これにより、図3に示す如く、純水が電気分解されて水素イオンH<sup>+</sup>と水酸イオンOH<sup>-</sup>とを発生させ、濃縮されているが中和されイオン結合になっているフッ酸カリウムKFのF<sup>-</sup>及びK<sup>+</sup>がそれぞれアニオン交換膜52及びカチオン交換膜53を透過してH<sup>+</sup>及びOH<sup>-</sup>と結合し、フッ酸HF及び水酸化カリウムKOHを生成させ、これらを含有した水が排出されることになる。この場合、固体高分子電解質膜を用いて純水を電気分解しているので、不純物を透過させることなくH<sup>+</sup>及びOH<sup>-</sup>を供給し、生成させるHF及びKOHを高純度のものにすることができる。

【0027】なお、電子部品等の洗浄に再使用するためにはこのように高純度のHFが必要になるので、H<sup>+</sup>を

フッ酸排水処理量	: 1000 L/h
濃度	: 0.1%
使用アルカリ	: KOH水溶液
使用量	: 20 L/h
濃度	: 14%
中和値	: pH 9.5
濃縮率	: 50倍
濃縮液中の塩(KF)濃度	: 6% (1モル/リットル)
生成した蒸留水中のフッ素イオン濃度	: 1 ppm以下
濃縮蒸発時の蒸発温度	: 約70°C
イオン交換装置 膜面積	: 800 cm <sup>2</sup> × 10セル分
電流×電圧	: 3V × 120A × 10セル分
電流効率	: 98%
純水供給量 陽極室	: 0.4 L/h × 10セル分
陰極室	: 0.15 L/h × 10セル分
分離されたフッ酸含有水量	: 44 L/h
フッ酸濃度	: 2%
不純物としてのカリウム	: 1 ppm以下
分離された水酸化カリウム含有水量	: 20 L/h
水酸化カリウム濃度	: 14%

以上の実験結果によれば、フッ酸排水から十分高濃度のフッ酸含有水を回収でき、電子部品等を洗浄するときの濃度0.5%程度の洗浄用フッ酸水として再使用することができる。又、水酸化カリウムも中和用アルカリとして使用するときの濃度の約14%という十分な高濃度で回収でき、上記の用途として再使用することができた。

又、固体高分子電解質膜を使用しているので、濃縮液中の塩(KF)濃度が6% (1モル/リットル) という高濃度において、98%という高い電流効率が得られた。

【0030】一方、イオン交換装置では、高濃縮液をイオン交換処理したが、膜の目詰まり等の問題が発生せず、十分な分離性能を確保することができた。又、蒸発温度を70°Cとし、濃縮液を冷却することなくイオン交換装置に流したが、膜に異状は見られなかった。

【0031】以上から、濃縮処理と純水供給を伴ったイオン交換処理とを併用した本発明のフッ酸排水処理装置及び方法によれば、イオン交換膜の分離性能や耐久性に

発生させるためには上記の如くカチオン型の固体高分子電解質膜54が設けられるが、OH<sup>-</sup>を発生させる側では、アニオン型の固体高分子電解質膜55を用いることなく、通常の電極液を電解する方式を採用することも可能である。

【0028】これらの含有水は、それぞれHF及びKOHを高濃度に含有しているので、それぞれ再利用可能である。その結果、本発明のフッ酸排水処理方法によれば、廃棄物をほとんど発生させることなく、フッ酸排水を処理することができる。

【0029】発明者等は、以上のようなフッ酸排水処理装置及び方法を用いてフッ酸排水の処理実験を行い、以下のような結果を得た:

フッ酸排水処理量	: 1000 L/h
濃度	: 0.1%
使用アルカリ	: KOH水溶液
使用量	: 20 L/h
濃度	: 14%
中和値	: pH 9.5
濃縮率	: 50倍
濃縮液中の塩(KF)濃度	: 6% (1モル/リットル)
生成した蒸留水中のフッ素イオン濃度	: 1 ppm以下
濃縮蒸発時の蒸発温度	: 約70°C
イオン交換装置 膜面積	: 800 cm <sup>2</sup> × 10セル分
電流×電圧	: 3V × 120A × 10セル分
電流効率	: 98%
純水供給量 陽極室	: 0.4 L/h × 10セル分
陰極室	: 0.15 L/h × 10セル分
分離されたフッ酸含有水量	: 44 L/h
フッ酸濃度	: 2%
不純物としてのカリウム	: 1 ppm以下
分離された水酸化カリウム含有水量	: 20 L/h
水酸化カリウム濃度	: 14%

影響を及ぼすことなく、フッ酸排水を再使用可能のように処理することができる。従って、本発明は、電子部品等の洗浄において、フッ酸及びアルカリという原材料を節約すると共に、廃棄物の発生をなくすることにより、省資源及び環境保全という公益的目的に寄与することができる。

【0032】図4は本発明を適用したフッ酸排水処理装置の他の例を示す。本例の装置は、図1の装置に加えて、濃縮液の濃度を検出する濃度検出手段としての比重センサ7、濃縮液を溜める濃縮液貯留手段としての前記濃縮液溜部36及び蒸発濃縮装置3による濃縮の停止を可能にする濃縮停止手段となるそれぞれフッ酸排水供給系1とアルカリ供給系2と加熱蒸気供給系35とに設けられた自動開閉弁10、11、12及び前記濃縮液循環ポンプ42等、貯留された上部の液をイオン交換装置5に供給するように適當な高さ位置に開口した吸入口81及び前記濃縮液排出ポンプ45を備えた上部液供給系

8、濃縮液溜部36の下部の液を排出するように濃縮液循環系43から分岐された不純物液排出系としての自動ブロー弁91及び循環系自動弁92を備えたブローライン9、イオン交換装置を作動させる作動手段として純水供給系6に設けられた自動開閉弁13等、制御手段としての操作制御盤14、等を備えている。

【0033】符号15及び16は濃縮液のPHを検出するPHメーター及びアルカリ供給系2に設けられた自動調整弁であり、濃縮液を例えればPH10にするようにKOHの流量を制御する。

【0034】図5は上記のような装置により実施できるフッ酸排水処理方法の基本的工程を示す。本例では、図2の方法に対して、濃縮液の濃度を検出する濃度検出工程B<sub>1</sub>、検出した濃度が予め定めた一定の濃度になると濃縮工程を停止して濃縮液を濃縮液溜部31に静置して上部の液と下部の不純物含有液とに分離させる静置工程B<sub>2</sub>、イオン交換操作の対象になるように上部の液を取り出す上部液取り出し工程B<sub>3</sub>、及び不純物含有液を排出する排液工程B<sub>4</sub>が追加されている。図4の装置によれば、これらの工程は操作制御盤14で自動運転によって実施される。

【0035】即ち、制御装置14は、比重センサ7が目的とする高濃度として例えれば6%の濃度に対応する比重1.03 g/cm<sup>3</sup>を検出すると、濃縮停止手段が濃縮を停止し、これから所定時間経過後として濃縮液中の不純物がほぼ沈降した状態になるまでの例えば30分後に上部液供給系8が上部の液をイオン交換装置5に供給し、ブローライン9のブロー弁91を開いて濃縮液溜部36の下部の不純物の沈殿した液を排出し、続いてイオン交換装置5を作動させるように制御する。

【0036】蒸発濃縮装置3による濃縮の停止は、通常、自動開閉弁10、11、12を閉鎖し、濃縮液循環ポンプ42及び濃縮液排出ポンプ45を停止することにより行われる。濃縮を再開するときには、当然これらの弁を開きポンプ類を運転することになる。濃縮を停止して濃縮液を静置する時間は、実際の運転状態に合わせて通常タイマで設定されるが、不純物の沈降の程度を判断できる他の適当な方法で設定されてもよい。

【0037】なお不純物をブローするときには、上記の如くブロー弁91を開けるが、本例では濃縮液循環系43を利用しているので、この系に自動弁92を設けて、この弁を閉めて循環ポンプ42を短時間運転することになる。イオン交換装置5への純水の供給は、濃縮液の供給と相前後して行われる。

【0038】本例の装置によれば、フッ酸排水中にある程度の不純物が含まれているときに、これを濃縮操作に対応させてブローダウンするので、濃縮液中に不純物が累積して滞留することがなく、イオン交換装置に濃縮液を供給するときに、問題になる量の不純物の持ち込みを防止することができる。その結果、イオン交換装置の運

転状態を良好に維持し、膜の洗浄等の操作を大幅に軽減し、膜の耐久性を高めることができる。又、蒸発濃縮装置3やイオン交換装置5の関連部分へのスケールの固着等の問題を解消することができる。

【0039】図6は本発明を適用したフッ酸排水処理装置の更に他の例を示す。本例の装置は、図4の装置に較べて、濃縮液貯留手段の1つとして別置きの貯留タンク17を設けた点が相違する。貯留タンク17は大気圧式のタンクで、図示の如く大気に開放されている。又、フッ酸排水供給系1とアルカリ供給系2と加熱蒸気供給系35とに設けられた自動開閉弁10、11、12及び前記濃縮液循環ポンプ42、濃縮液循環系43を切り換えるための自動弁92、93、等の一時的な濃縮中断手段となる機器類も濃縮液貯留手段を構成する。ブローライン9にはブロー弁91が設けられる。貯留タンク17が大気圧式であるので、不純物の沈殿した底部の液は重力で排出される。

【0040】本例の装置によるフッ酸排水の処理工程は、基本的には図4の装置と同様に図5の工程で行われる。この場合、静置工程B<sub>2</sub>では、比重計7で検出した濃度が予め定めた一定の濃度になると、フッ酸排水供給系1の自動開閉弁10及び濃縮液循環系43の自動弁92等を閉にして自動弁93を開にし、濃縮工程を一時中断して濃縮液溜部36の液を貯留タンク17内に排出することになる。この排出はごく短時間で行われ、排出が完了すると、弁93を閉じ92、10等を開き、濃縮工程を直ちに再開する。

【0041】一方、貯留タンク17では、濃縮操作とは別個独立して静置工程B<sub>2</sub>が行われ、図4の装置と同様に図5の工程B<sub>2</sub>以下の工程が実施される。このような装置によれば、貯留タンク17及び自動弁93が追加になるが、濃縮液を静置させる間も蒸発濃縮装置を停止させる必要がないので、設備全体としての稼働率を良くすることができる。

【0042】図7は本発明を適用したフッ酸排水処理装置の濃縮系の他の例を示す。本例の蒸発濃縮装置3は二重効用式の装置であり、2基の胴体部分31<sub>1</sub>、31<sub>2</sub>、第1加熱蒸気系35<sub>1</sub>、胴体部分31<sub>1</sub>から蒸発した第2加熱蒸気系35<sub>2</sub>、第1胴体部分31<sub>1</sub>である程度濃縮された半濃縮液を第2胴体部分31<sub>2</sub>に導く液移送系1<sub>2</sub>、第1及び第2加熱蒸気ドレン系41<sub>1</sub>、41<sub>2</sub>、第1及び第2真空ポンプ38<sub>1</sub>、38<sub>2</sub>、等を備えている。

【0043】本例の装置では、第1及び第2胴体部分31<sub>1</sub>、31<sub>2</sub>の蒸発温度はそれぞれ約70°C及び40°Cにされる。従って、冷却水としては通常の工業用水、冷却塔の冷却水、地下水、河川水等、何れの水も使用可能である。本例の装置によれば、イオン交換操作に送られる濃縮水の温度を下げられるので、分離性能面では多少不利になり、運転操作も多少複雑化するが、蒸気消費

量を大幅に低減させることができると共に、冷却器等を設けることなく必然的に蒸発温度を低下させ、イオン交換装置の膜の耐久性を向上させることができる。

【0044】なお、図1の装置において、真空ポンプ38による真空中度を高くし、蒸発温度を40°C~50°Cにするようにしてもよい。その場合にも、イオン交換膜の耐久性を向上させることができる。又、運転実績等から必要になれば、図1の装置の濃縮液排出系44に冷却器を追加装備することも可能である。

#### 【0045】

【発明の効果】以上の如く本発明によれば、請求項1の発明においては、フッ酸排水処理方法が、所定の構成を備えた中和工程と濃縮工程と分離工程とを有するので、中和工程でフッ酸排水に加えられると水溶性の高い塩を生成させるアルカリをフッ酸排水に加えてこれを中和液にするので、濃縮工程で蒸発させた蒸留水中へのフッ酸の混入を防止し、これを再使用可能な水にすることができる。又、濃縮工程で中和液を蒸発させ塩の溶解度以下で高濃度に濃縮して濃縮液にするので、塩としてイオン結合で含有しているフッ酸及びアルカリを高濃度にして、これらを回収したときに再使用可能にすることができる。そして分離工程では、少なくとも水素イオンを発生させる側に純水を供給して該純水を電気分解して固体高分子電解質膜を透過させて前記水素イオンを発生させる操作を含むイオン交換操作によって濃縮液をフッ酸含有水とアルカリ含有水とに分離して排出可能にするので、この操作をすることにより、高濃度のフッ酸とアルカリとを別々に回収することができる。又、不純物を含有する可能性のある残りの脱塩水は蒸発濃縮装置に戻され、例えば、その濃縮水溜部の底部濃縮水の間歇的な少量のブロー排水という通常の方法によって処理される。

【0046】その結果、従来技術の消石灰処理のようにスラッジや混濁液を発生させることなく、即ち殆ど廃棄物を発生させることなく、フッ酸排水を蒸留水とフッ酸と処理材料として追加供給したアルカリとに完全に分離することができる。そしてこの場合、分離されたフッ酸とアルカリとが高濃度になっているので、その全量を再使用することができる。又、固体高分子電解質膜を用いて純水を電解してフッ酸生成用の水素イオンを発生させて、フッ酸中への不純物の混入が防止され、電子部品等の洗浄に必要な高純度のフッ酸として再生することができる。更に、このときの電流効率を良くし、消費電力を少なくすることができる。

【0047】その結果、請求項1の発明によれば、フッ酸を使用した洗浄工程における運転コストを下げられると共に、省資源及び廃棄物の発生防止という公益的目的に寄与することができる。

【0048】請求項3の発明においては、フッ酸排水処理装置が、所定の構成を備えたフッ酸排水供給系とアルカリ供給系と蒸発濃縮装置とイオン交換装置と純水供給

系とを有するので、処理されるフッ酸排水を供給し、これに加えられると水溶性の高い塩を生成させるアルカリをフッ酸排水に加えてこれを中和液にし、これを蒸発濃縮装置に取り入れて蒸発させて塩の溶解度以下で高濃度に濃縮して濃縮液にし、この液をイオン交換装置に供給すると共に純水を供給してイオン交換操作によって濃縮液をフッ酸含有水とアルカリ含有水とに分離して排出することができる。その結果、請求項1の発明と同様の作用効果を得ることができる。

10 【0049】請求項2の発明においては、フッ酸排水処理方法が、請求項1の発明に加えて、所定の構成を備えた濃度検出工程と静置工程と上部液取り出し工程と排液工程とを有するので、濃縮工程中に濃縮液の濃度を検出し、静置工程で、検出した濃度が予め定めた目的とする高濃度になると濃縮工程を中断又は停止して濃縮液を蒸発濃縮装置とは別に設けられた濃縮液貯留部又は蒸発濃縮装置自体の濃縮液溜部に静置して上部の液と下部の不純物含有液とに分離させ、取り出し工程で、イオン交換操作の対象になる上部の液を取り出しイオン交換操作に20 供給し、排出工程で不純物含有液を排出するので、フッ酸排水中にある程度不純物が含まれているときに、これを濃縮操作に対応させて排出し、濃縮液中に不純物を累積して滞留させずとがなく、イオン交換操作には不純物を含まない濃縮液を供給し、不純物を別個に排出することができる。

【0050】その結果、イオン交換操作を実施するときに不純物の持ち込みが防止され、使用されるイオン交換操作のための装置の運転状態を良好にし、その膜の洗浄等の操作を大幅に軽減し、膜の耐久性を高めることができる。又、蒸発濃縮のための装置やイオン交換装置の関連部分へのスケールの固着等を防止することができる。

【0051】請求項4の発明においては、フッ酸排水処理装置が、請求項3の発明に加えて、所定の構成を備えた濃度検出手段と濃縮液貯留手段と上部液供給系と不純物排出系とイオン交換装置作動手段と制御手段とを有するので、制御手段により、濃度検出手段が予め定めた高濃度を検出すると、濃縮液貯留手段を作動させて濃縮液を貯留しそれから所定時間経過後に上部液供給系が貯留された濃縮液のうちの上部の液をイオン交換装置に供給し、不純物液排出系が不純物の降下沈殿した下部の液を排出し、供給後に作動手段がイオン交換装置を作動させるように制御するすることにより、請求項2の発明と同様の作用効果を得ることができる。又、請求項2の方法を自動的に実施できるので、殆ど廃棄物を発生させないフッ酸排水の処理を自動的に行って省力化を図ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用したフッ酸排水処理装置の全体構成の一例を示す説明図である。

【図2】本発明を適用したフッ酸排水処理方法の基本構

成を示す説明図である。

【図3】上記装置及び方法におけるイオン交換操作の説明図である。

【図4】本発明を適用したフッ酸排水処理装置の全体構成の他の例を示す説明図である。

【図5】本発明を適用したフッ酸排水処理方法の基本構成の他の例を示す説明図である。

【図6】本発明を適用したフッ酸排水処理装置の全体構成の更に他の例を示す説明図である。

【図7】本発明を適用したフッ酸排水処理装置の濃縮装置部分の他の例を示す説明図である。

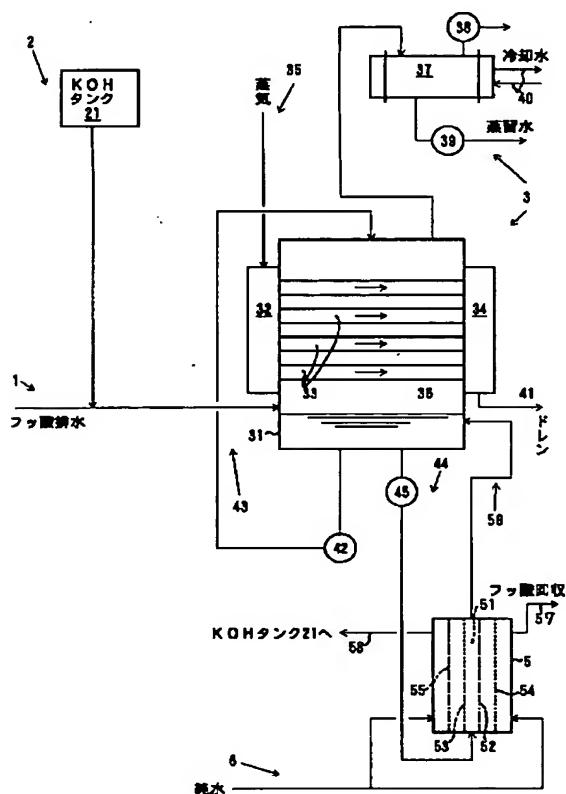
### 【符号の説明】

- 1 フッ酸排水供給系
- 2 アルカリ供給系
- 3 蒸発濃縮装置
- 5 イオン交換装置
- 6 純水供給系
- 7 比重センサ(濃度検出手段)
- 8 上部液供給系
- 10、11、12 自動開閉弁(濃縮液貯留手段)
- 13 自動開閉弁(イオン交換装置作動手)

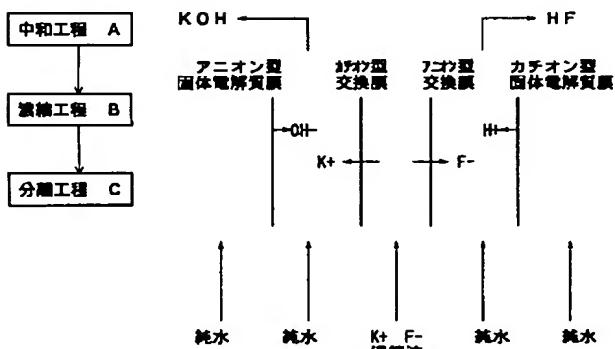
段

1 4	操作制御盤（制御手段）
1 7	濃縮液貯留タンク（濃縮液貯留手段）
3 6	濃縮液溜部（濃縮液貯留手段）
4 2	循環ポンプ（濃縮液貯留手段）
4 5	濃縮液排出ポンプ（上部液供給系、濃縮液貯留手段）
5 7	フッ酸回収系（フッ酸含有水系）
5 8	KOH回収系（アルカリ含有水系）
9 1	自動ブローバル（不純物液排出系）
9 2	循環系自動弁（不純物液排出系、濃縮液貯留手段）
9 3	自動弁（不純物液排出系、濃縮液貯留手段）
A	中和工程
B	濃縮工程
C	分離工程
B <sub>1</sub>	濃度検出工程
B <sub>2</sub>	静置工程
B <sub>3</sub>	上部液取り出し工程
B <sub>4</sub>	排液工程

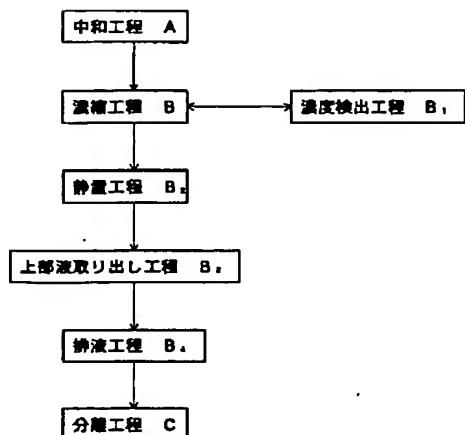
### 【圖 1】



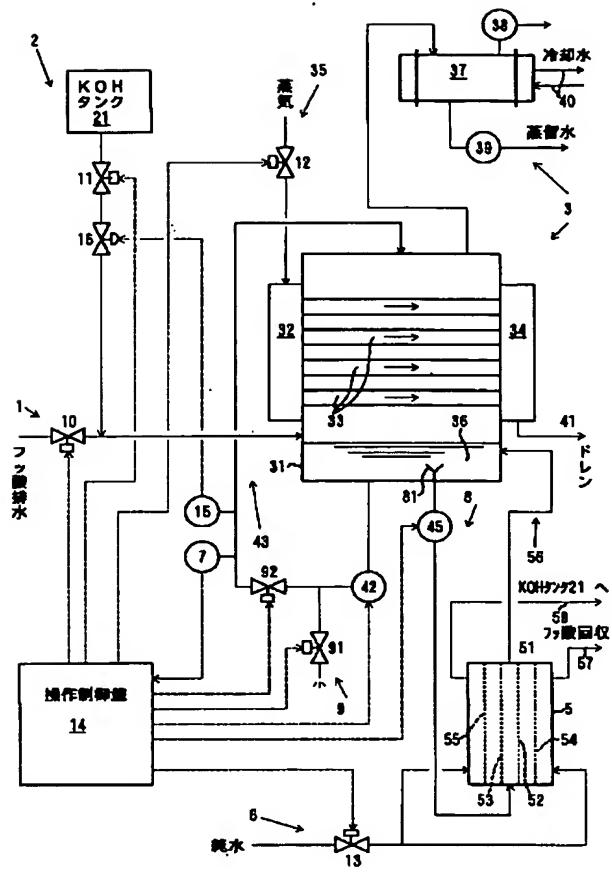
[図2]



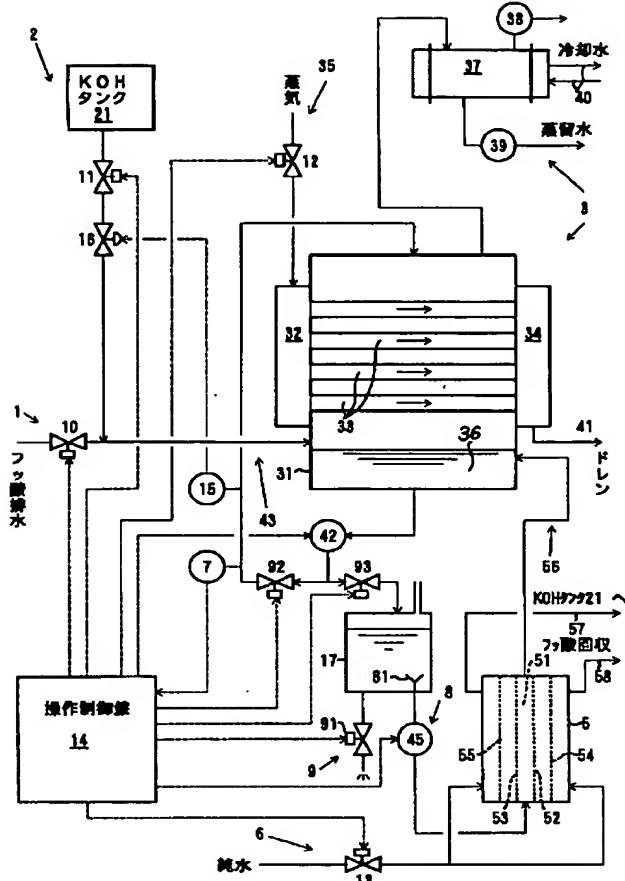
[图3]



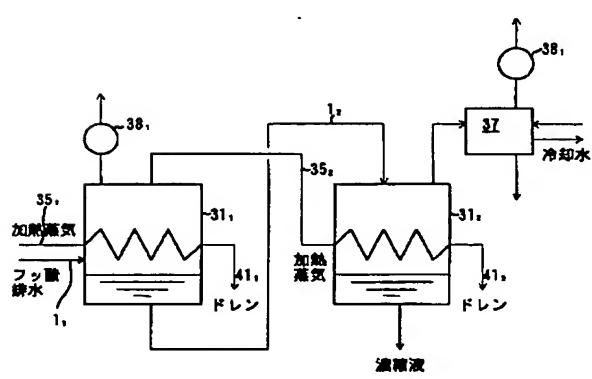
【図4】



[図6]



[图7]



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
C O 2 F 1/46

識別記号  
ZAB

F I  
C 0 2 F 1/46

### テーマコード（参考）

F ターム(参考) 4D006 GA17 HA02 JA02 KA01 KB18  
MA03 MA13 MA14 MA40 MB07  
PA04 PB08 PB27 PB28 PC01  
4D034 AA27 BA01 CA12 CA21  
4D061 DA08 DB18 EA09 EB01 EB04  
EB13 EB39 ED20 FA02 GC05

正本

## 經濟部智慧財產局專利申請案核駁理由先行通知書

受文者：笠倉股份有限公司，夏普股份有限公司

地 址：七樓先生代理：傅林群先生，陳文郎

七樓松山區南京東路三段二四八號  
如有疑問請電洽 (02) 27380007 分機

發文日期：中華民國九十三年九月七日

發文文號：九三二八六〇九九號

第09320829680號

主旨：第0921131391號專利申請案經審查後發現尚有如說明三所述不明確之處，  
台端（貴公司）若有具體反證資料或說明，請於文到次日起六十日內提出申復說明及有關反證資料一式二份

。若屆期未依通知內容辦理者，專利專責機關得依現有資料進行審查，請查照。

說明：

一、本案如有補充、修正，應依專利法第四十八條、第四十九條、專利法施行細則第二十八條之規定辦理。

二、若希望來局當面示範或說明，請於申復說明書內註明「申請面詢」，並繳交規費新台幣一千元正。

三、本案經審查認為：

(一) 本案所請為「氯酸排水處理方法及裝置」，依申請人於九十二年十一月十日所送資料逕行審查，合先敘明。

(二) 申請專利範圍第1至4項及第6項所請「方法」，經檢索公開資料有前案JP2002331292（公開日2002-11-19）已揭露含氯酸排水處理方法，本案非首創之發明。前案具體揭示含氯酸排水處理步驟如濃縮、中和、分離、冷凝等，本案顯係運用申請前既有技術，雖略有差異亦為熟習

聖島年  
日 期  
9.10

c:\19300326.659

X06

第一頁

(三) 申請專利範圍第6及8項及第9項所請「裝置」，如前項引證已具體揭示含氯酸排水處理裝置，本案顯係運用申請前既有技術，雖略有差異，亦為熟習該項技術者所能輕易完成，不具進步性。

(四) 申請專利範圍第1項所請「方法」應參酌說明書及實施例內容，將處理製程中必要步驟（Step by step）及必要操作條件如濃度、溫度、壓力、PH值等納入獨立項中，否則就方法而言過於籠統，不符合專利要件；申請專利範圍第5項所請「方法」其技術特徵與第一項實質內容相同，不具有獨立之發明技術特徵，不符合專利要件，應予刪除或改為附屬項。另申請專利範圍第6項所請「裝置」其技術特徵與第8項實質內容相同，不具有獨立之發明技術特徵，不符合專利要件，應予刪除或改為附屬項，一併指明。

(五) 上述公開專利資料可逕自本局或相關網站下載http://patft.uspto.gov/netahmt/search-001.html...http://gb.espacenet.com/espacenet/或http://xbotweb.ipo/Webpat/Default.aspx。

四、如有補充、修正說明書或圖式、圖說或圖面者，應具備補充、修正申請書一式二份，並檢送補充、修正部分劃線之說明書、圖說修正頁一式二份及補充、修正後無劃線之說明書或圖式替換頁一式三份或全份圖說一式三份；如補充、修正後致原說明書或圖式頁數不連續者，應檢附補充、修正後之全份說明書或圖式一式三份或僅補充、修正圖面者，應檢附補充修正後全份圖面一式三份至局。

c:\19300326.659

經濟部智慧財產局

第二頁